

폴리카보네이트의 저분자량 화합물 및 휘발성 유기물에 대한 접촉추출 영향

최수정 · 윤경화 · 황인혜* · 이창용* · 김희승** · 유승윤** · 김연철†

공주대학교 고분자공학전공, *공주대학교 환경공학과, **비아이에이엠티(주)
(2010년 5월 12일 접수, 2010년 7월 16일 채택)

Effect of Solvent Extraction on the Low Molecular Weight and Volatile Organic Compounds of Polycarbonate

Su Jung Choi, Kyung Hwa Yoon, In Hye Hwang*, Chang Young Lee*,
Hee Seung Kim**, Seung Yoon Yoo**, and Youn Cheol Kim†

Major in Polymer Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

*Department of Environment Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

**R&D Center, Bieimt corporation, Asane 336-864, Korea

(Received May 12, 2010; Accepted July 16, 2010)

비스페놀A계 폴리카보네이트 내에 잔류하는 휘발성 유기화합물(VOCs)과 저분자량 화합물 함량 변화에 대한 연구가 케톤류(아세톤, 펜타논, 부타논)의 용매를 사용한 접촉추출 실험으로 수행되었다. 접촉추출 전 시료의 저분자량 화합물의 양은 2.6 wt%이었으나 아세톤으로 접촉추출 한 시료의 경우 0.96 wt%, 펜타논으로 접촉추출 한 시료의 경우는 1.53 wt%로 나타났고, 아세톤의 경우가 저분자량화합물 추출에 효율적임을 알 수 있었다. 휘발성 유기화합물 농도 변화 확인을 위해서 GC-Mass를 이용하였다. GC-Mass 실험 결과 휘발성 유기물로 염화메틸렌, 톨루엔 등이 확인되었고, 정량한 결과 펜타논의 경우가 아세톤의 경우보다 VOCs 처리에 효율적이었다. VOCs와 저분자량 화합물의 효율적 처리를 위해서는 아세톤과 펜타논의 혼합사용이 유리할 것으로 판단되고 혼합용매 사용결과 부피비로 50 : 50에서 최적의 결과를 나타내었다.

A study on the volatile organic compounds (VOCs) and low molecular weight (LMW) amount which is contained within bisphenol A polycarbonate (PC) was performed by the solvent extraction with ketone type solvents (acetone, butanone, pentanone). The LMW amount of untreated PC was 2.6 wt%, but the values of treated samples with acetone and pentanone were 0.96 and 1.53 wt%, respectively. Acetone is a more effective solvent than pentanone on the LMW extraction. Methylene chloride (MC) and toluene were certified and quantified by GC-Mass experiments, and the quantitative results indicated the fact that the pentanone was the effective solvent on VOC extraction. Focused on the change of VOCs and LMW amount, the use of co-solvent might be more useful, and the experimental results of co-solvent extraction showed that the optimum condition was 50 : 50 volume percent.

Keywords: polycarbonate, solvent extraction, low molecular weight, volatile organic compound

1. 서 론

폴리카보네이트(Polycarbonate, PC)는 엔지니어링 플라스틱 중의 하나로서 플라스틱 산업에서 폭넓게 사용되고 있는 재료이다. 비스페놀 A의 벌크한 분자 구조에 의해 PC는 T_g (유리전이온도)가 약 150 °C에 이르러 높은 내열 온도를 보이며, 카보네이트 그룹의 카보닐기는 회전 운동성이 높아 PC에 유연성과 강인성을 부여한다[1-3]. 또한 비정질 고분자로 투명성이 매우 우수한 특징을 가지고 있다[4-6]. 이와 같은 투명성과 충격특성 등의 우수성으로 전자제품 관련 소재로 사용량이 증가하는 추세에 있고, 특히 반도체 웨이퍼 운송용기인 FOSB

(Front Opening Shipping Box)의 Body 등에 사용되고 있다. FOSB는 300 mm 웨이퍼 25장을 웨이퍼 제조 공장에서 chip 제조 공장으로 안전하게 이송하기 위한 기능을 가지면서 chip 제조 공정에서 사용하는 장비와의 호환이 이루어져야 하는 반도체 제조 공정의 핵심 부품으로, 고가의 웨이퍼를 운송하는 고부가가치의 1회성 소모성 제품이다.

FOSB에 PC가 사용되기 위해서는 실리콘 웨이퍼에 영향을 줄 수 있는 휘발성 유기물(VOCs)이나 저분자량 화합물 등이 일정수준 이하로 관리되어야 한다. VOCs는 휘발에 의해 반도체 표면에 침적되어 영향을 줄 수 있고, 저분자량 화합물은 3개월 이상의 장기간 사용에 의한 migration으로 표면으로 침출되어 웨이퍼에 영향을 미칠 수 있다. 고분자 재료의 불순물 처리를 위해 사용하는 방법 중 하나가 접촉추출 방법이며[7], PC를 케톤류 용매에 접촉추출 처리하였을 때 비스

† 교신저자(e-mail: younkim@kongju.ac.kr)

Table 1. Basic Properties of BM-PC and S-PC

Sample	GPC		LMW (wt%)	T _g (°C)	T _d (°C)	MI (g/10 min, 300 °C, 1.2 kgf)	GC-Mass (ppm)	
	Mn	M _w /M _n					MC	Toluene
BM-PC	14900	2.8	1.2	153	404	33	n.d.	0.76
S-PC	15700	2.4	2.6	149	397	31	2.35	4.31

페놀 A 및 염화메틸렌 등의 불순물 처리에 효율적임이 보고되었다 [8,9]. 반면 반도체 웨이퍼 보관용기에서 중요하게 고려되는 VOCs인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸벤젠 등에 대한 자료는 전혀 언급되고 있지 않다.

PC의 제법은 포스젠을 사용하는 용제법(solvent polymerization)과 에스테르 교환에 의한 용융법(melt polymerization)의 두 가지 방법이 있다[10-12]. 용제법은 사용 용매인 염화메틸렌의 잔존량이 매우 크다는 단점, 그리고 용융법은 성형시 가수분해에 의한 열화가 쉽게 일어나고, 자연색상이 황색으로 보이는 점, 분자량 조절이 어려운 점 등의 단점이 있다. 용융법의 경우 FOSB 성형시 추가적인 불순물 생성 및 색상변화 등의 문제점이 예견되기 때문에 용제법으로 제조된 PC에 대해 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 VOCs 및 저분자량 화합물 처리에 대한 체계적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 용제법으로 제조된 PC를 케톤류의 용매로 접촉추출 처리하고, Soxhlet과 GC-Mass를 이용하여 저분자량화합물 및 VOCs의 농도 변화를 측정하고, 저분자량 화합물의 함량 변화 측정을 위해 접촉추출 시편의 유변학적 특성을 측정하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

접촉추출에 사용되는 PC는 용융지수(melt index, MI) 31인 삼양사의 TRIREX 3017 (S-PC)이 사용되었고, 특성 비교를 위해 현재 FOSB 용으로 사용되고 있는 일본의 MI 33 제품을 bench-marking PC (BM-PC)로 사용하였다. 추출에 사용된 케톤류 용매로는 Aldrich사의 HPLC급 acetone, 2-butanone (MEK, methyl ethyl ketone), 3-pentanone (diethyl ketone)를 사용하였다.

2.2. 접촉추출

500 mL 사구 분리형 플라스크에 질소분위기 하에서 미리 넣어둔 케톤류의 용매가 실험 온도에 도달 할 때까지 기다린 후 PC를 투입한다. 접촉추출 온도는 물중탕을 이용하여 조절하였고, 마그네틱바를 이용하여 교반하였다. 접촉추출 과정에서 용매의 증발을 막기 위하여 환류냉각장치를 설치하였다. 접촉시간별로 접촉 추출한 시료는 용매의 건조를 위해 140 °C, 76 torr 진공오븐에서 20 h 건조하였다.

2.3. Soxhlet (저분자 함량 측정)

저분자량 화합물의 처리정도를 측정하기 위하여 soxhlet 실험을 수행하였다. 접촉추출을 완료하고 건조를 통해 용매를 완전히 제거한 PC시료를 분쇄하여 50 mesh체에 통과시킨 후 원통형 여과지에 15 g 을 넣어 준비하였다. Soxhlet추출기를 이용하여 둥근 플라스크에 아세트론 300 mL를 넣고 플라스크 상부에 원통형여과지를 넣은 추출관과 환류냉각기를 설치하고 물중탕으로 8 h 동안 추출하였다. 3~4 min에 1회 환류하도록 온도를 75 °C에 설정하였고 추출이 끝난 후 140 °C, 76 torr에서 17 h 진공건조를 하고 난 후의 PC의 질량과 처음의 PC질

량을 증량퍼센트로 계산하여 저분자량 화합물 함량으로 나타내었다.

2.4. 측정기기

분자량 특성은 Viscotek사의 GPC를 이용하여 dichloromethane에 0.2 mg/mL의 농도로 유량 1.0 mL/min으로 측정하였다. 표준시료는 polystyrene을 사용하였다.

VOCs 분석에 사용한 GC-Mass는 Shimadzu사 QP5050이며 사용된 컬럼은 DB-5MS이다. 시료 처리는 시료 5.0 g이 들어있는 시료병을 항온조에 넣고 120 °C에서 2 h 동안 유지하고 항온조로부터 시료병을 꺼내어 상온까지 냉각한 다음 시료 표면으로부터 방출된 기체 성분에 대한 GC-Mass 분석을 실시하였다.

접촉추출 시편의 유변학적 특성을 측정하기 위해서 동적유변 측정기와 모세관 점도계를 사용하였다. 동적유변 측정기는 Rheometric Scientific사의 ARES를 사용하여, strain 3, 주파수 0.1~100 Hz, 260 °C, Gap size 0.9 mm의 조건으로 260 °C에서 측정하였다. 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 실험을 수행하였다. 시편은 260 °C 가열프레스를 이용하여 제작하였고, PC를 140 °C 진공오븐에서 10 h 이상 건조 후 사용하였다. 모세관 점도계는 Instron사의 점도계를 이용하였고, 분석하기 전 시료는 140 °C 진공오븐에서 10 h 이상 건조하였다. 다이의 L/D = 20.22, 측정온도는 260 °C이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PC의 기초특성 평가

일본 PC (BM-PC)와 국내 용제법 PC (S-PC)의 기초 특성을 Table 1에 나타내었다. BM-PC의 유리전이온도는 153 °C, 분해온도는 404 °C를 나타내었고, 수평균분자량은 14900 정도를 보였으며 분자량분포도를 나타내는 다분산지수(Mw/Mn)는 2.8을 나타내었다. 또한 300 °C, 1.2 kgf에서 측정된 용융지수는 33 g/10 min을 나타내었다. 저분자량 중합체 함량은 1.2 wt%를 나타내었다. 국내 S-PC의 경우 유리전이온도는 149 °C, 분해온도는 397 °C로 BM-PC와 큰 차이를 보이지 않았고, 수평균분자량과 다분산지수는 각각 15700과 2.4를 나타내었다. 또한 저분자량 화합물은 2.6 wt%, MI는 31을 보이고 있는데 이들 분자량특성은 BM-PC 대비 S-PC의 가공성의 열세를 예상할 수 있다.

마지막으로 PC의 VOCs 및 농도 측정을 위해 GC-Mass 분석을 실시하였다. Figure 1의 a는 BM-PC이고 b는 S-PC의 GC-Mass 분석결과이다. BM-PC에서 염화메틸렌은 검출되지 않았고, 톨루엔이 검출되고 있음을 확인할 수 있다. 정량분석결과 톨루엔의 함량은 0.76 ppm이었다. 국내 S-PC는 톨루엔 4.31 ppm과 염화메틸렌 2.35 ppm으로 VOCs의 함량이 높은 수치를 나타내었고, 뿐만 아니라 저분자량 화합물의 함량도 높아 이들에 대한 처리가 필요한 것으로 판단된다.

3.2. 용매별 접촉추출 처리

접촉추출 실험시 추출온도는 55 °C, 접촉추출 시간 60 min, PC와 용매 증량비 4 wt%에 대해 추출 용매로 아세톤, 부탄논, 펜타논을 이

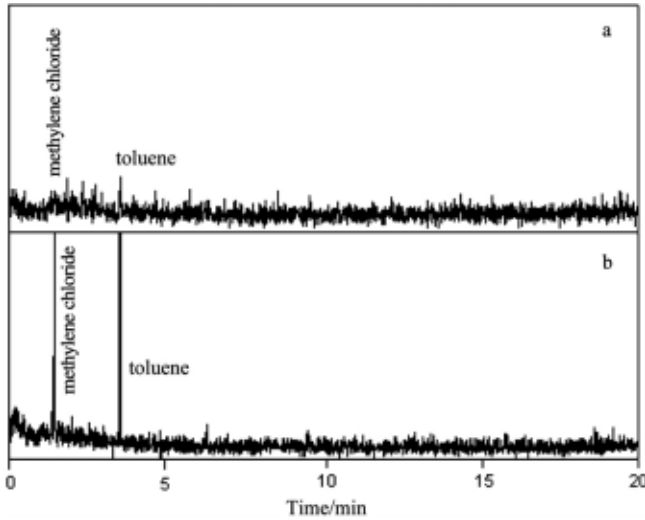


Figure 1. GC-Mass chromatograms of BM-PC (a) and S-PC (b).

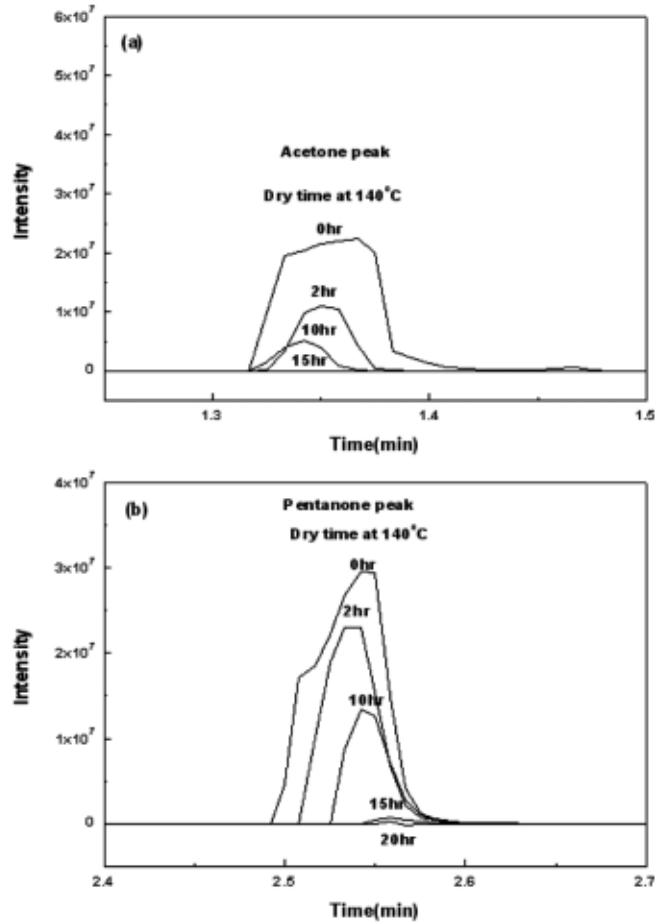


Figure 3. Acetone (a) and pentanone (b) amount within the extracted PC.

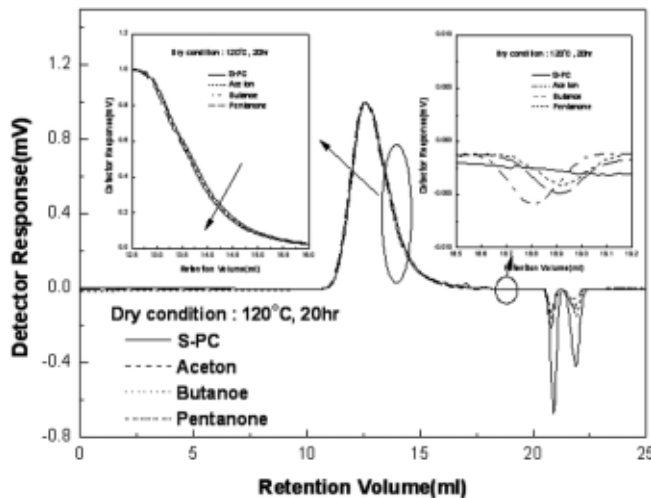


Figure 2. GPC chromatograms of the extracted PC with different solvents.

용하여 수행하였다. 접촉추출 PC의 분자량 특성 변화 확인을 위해 용매별 접촉추출시료의 GPC 실험을 수행하였다. Figure 2는 S-PC의 용매별 접촉추출 처리 전후의 GPC결과를 보여주는 것이다. Figure 2의 왼쪽 확대 그림은 GPC의 저분자량 부분을 확대한 것으로 저분자량 화합물이 접촉추출에 의해 다소 감소하는 경향을 보여주고 있는 것으로 확인되고, 오른쪽 확대 그림은 접촉추출 후 시료의 용매 잔존 정도를 나타내는 것으로 용매가 상당량 잔존하고 있음을 알 수 있다.

잔존 용매의 처리를 위해 건조온도를 80, 100, 120, 140 °C로 변화시키며 건조 시간별로 진공오븐을 이용하여 건조실험을 진행하였고, 140 °C, 76 torr 진공오븐에서 20 h를 최적 조건으로 선정하였다. Figure 3은 140 °C, 76 torr 진공오븐에서 건조시간에 따른 용매 피크 변화를 보여주는 것이다. 아세톤과 펜타논은 모두 20 h이 경과되면 잔존 용매가 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 실험 결과를 나타내지는 않았지만 아세톤과 펜타논에 비해 부타논의 경우는 건조시간을 증가시켜도 용매피크가 남아 있는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 부타논의 경우 아세톤과 펜타논과는 다르게 분자구조가 카르보닐기를 중심으로 비대칭 구조를 이루어져 쌍극자모멘트가 더 크게 나타나 PC

분자 내에서 잘 제거되지 않는 것으로 추측할 수 있다. 실제 아세톤(디메틸 케톤)과 펜타논(디에틸 케톤)의 쌍극자모멘트 값은 각각 2.88 D와 2.74 D인 반면 부타논(메틸에틸 케톤)의 쌍극자모멘트는 3.30 D 값을 가지고 있다. 이들 결과를 바탕으로 접촉추출 용매로 부타논을 제외하고 아세톤과 펜타논을 이용하여 접촉추출 실험을 진행하였다.

다음으로 Figure 2의 왼쪽 확대 그림으로 유추한 저분자량 화합물의 함량 변화에 대해서 추가적인 실험을 진행하였다. Figure 4는 아세톤과 펜타논을 이용하여 접촉추출시간을 30, 60, 90 min으로 변화시키며 저분자량 화합물의 양을 soxhlet을 이용하여 측정된 결과를 보여주는 것이다. 접촉추출 시간이 증가함에 따라 저분자량 화합물의 양은 감소하다가 60 min 이후에서는 거의 일정한 값을 나타낸다. 이 결과로부터 접촉추출 시간은 60 min이 적절한 것으로 판단된다. 또한 아세톤과 펜타논의 저분자량 화합물 추출 효율을 살펴보면 아세톤의 경우가 우수하게 나타남을 알 수 있다.

접촉추출에 따른 VOCs의 정성 및 정량 분석을 위해 GC-Mass 실험을 수행하였고 결과를 Figure 5에 나타내었다. 접촉추출 용매는 아세톤과 펜타논을 이용하였고, 55 °C 추출온도에서 60 min 동안 접촉추출한 시료를 이용하였다. 접촉추출 전 톨루엔이 4.31 ppm, 염화메틸렌이 2.35 ppm이었으나, 아세톤 접촉추출 후에는 톨루엔은 1.02 ppm, 염화메틸렌은 미검출의 결과를 보여주었고, 펜타논 처리 시료의 경우에 있어서는 톨루엔과 염화메틸렌 모두 사용한 GC-Mass의 검출 한계 내에서 미검출의 결과를 보여주었다. 이는 VOCs 처리만을 고려했을 때

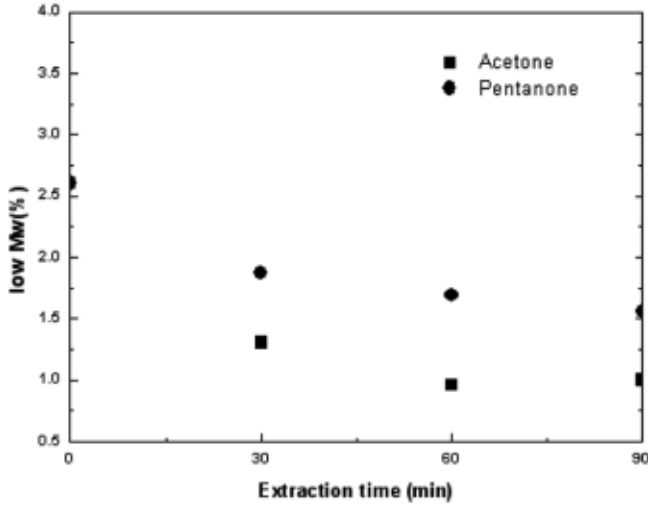


Figure 4. Low molecular weight content within the extracted PC.

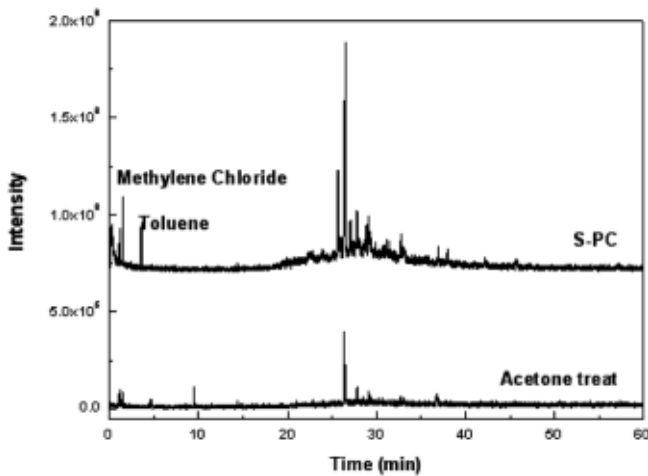


Figure 5. GC-Mass chromatograms of the S-PC and extracted PC.

아세톤보다는 펜타논의 경우가 더 효율적인 것으로 결론지을 수 있다. 접촉추출 실험결과를 정리하면 저분자량 화합물에 대해서는 아세톤의 처리효율이 우수하고, VOCs에 대해서는 펜타논의 처리효율이 우수한 것으로 나타났다. 이들 결과에 비추어 볼 때 아세톤과 펜타논의 혼합용매 사용에 대한 필요성이 제기되었고 이에 대한 접촉추출 실험을 진행하였다.

3.3. 혼합용매에 따른 접촉추출 효율 및 유변학적 특성

앞에서 언급한 바와 같이 아세톤과 펜타논을 이용하여 접촉추출 실험을 진행한 결과 저분자량화합물의 제거효율은 아세톤이 우수하였고, 톨루엔의 제거효율은 펜타논이 우수하였다. 따라서 이들 두 용매의 혼합용매 사용에 대한 실험을 진행하였다.

Table 2에 혼합용매의 부피함량별 저분자량 화합물과 VOCs 농도를 나타내었다. 아세톤에 펜타논의 양을 늘릴수록 VOCs 농도가 감소하는 것을 볼 수 있고, 펜타논의 함량이 70 v/v%에서 사용한 GC-Mass의 검출한계 내에서 불검출(n.d.)로 나타났다. 또한 저분자량 화합물의 양은 아세톤을 사용하였을 경우 0.96 wt%를 보여주었고, 펜타논을 사용하였을 경우에는 2.01 wt% 나타내었으며 두 용매를 부피비로 70/30, 50/50, 30/70으로 혼합한 경우 저분자량 화합물의 양은 1.11~1.18 wt%

Table 2. VOCs and LMW Amount of the Extracted PC by the Co-solvents

Solvent	LMW (wt%)	VOCs (ppm)	
		MC	Toluene
Acetone	0.96	0.32	1.02
A7:P3	1.13	n.d.	0.95
A5:P5	1.11	0.19	0.02
A3:P7	1.18	n.d.	n.d.
Pentanone	2.01	n.d.	n.d.

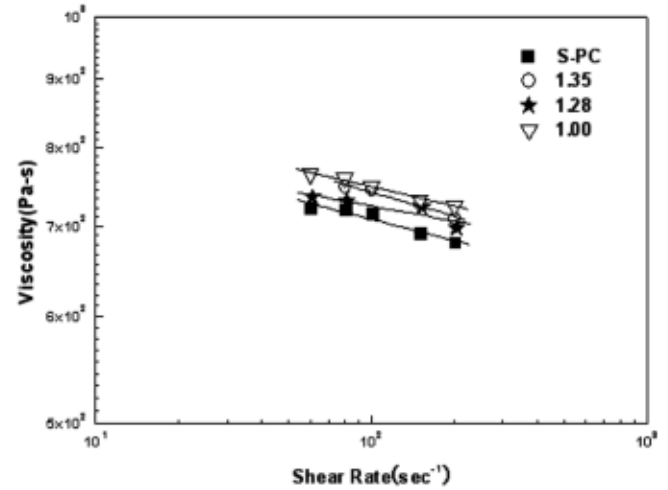


Figure 6. Melt viscosities of the extracted PCs with different low molecular weight amount.

사이의 유사한 값을 나타내었다. 이들 결과를 종합할 때 아세톤과 펜타논의 단독 사용보다는 혼합사용이 저분자량화합물과 VOCs를 모두 고려할 때 효율적인 방법이고, 부피비로 50 : 50이 최적 혼합비로 판단 되어진다.

일반적으로 접촉추출에서 접촉추출 대상(용질)과 접촉추출 용매의 물리적 특성이 고려되고 있다. 끓는점, 쌍극자모멘트, solubility parameter 등의 물리적 특성이 중요하고, 이 중에서도 solubility parameter는 접촉추출 효율 향상을 위해 가장 중요한 인자로 받아들여지고 있다. 용질과 용매의 solubility parameter가 비슷할수록 접촉추출 효율이 좋은 것으로 알려져 있다. 실험에 사용된 용매의 solubility parameter는 아세톤이 9.9, 펜타논이 8.7, 부타논은 9.3이고 용질의 solubility parameter는 염화메틸렌이 9.7, 톨루엔이 8.9이다. 접촉추출 효율이 좋기 위해서는 혼합엔탈피가 zero에 가까워야 하고 이를 위해 solubility parameter는 비슷할수록 유리하다. 따라서 solubility parameter가 톨루엔과 유사한 펜타논이 VOCs에서 톨루엔에 대한 처리효율이 우수한 것으로 판단된다.

접촉추출 시료에서 저분자량화합물의 양이 감소되는 것을 soxhlet 실험을 통해 확인하였다. 일반적으로 저분자량 화합물의 양 변화는 고분자재료의 유변학적 특성에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단되고, 이의 확인을 위해 모세관 점도계와 동적유변학 측정기를 이용하여 260 °C에서 유변학 특성을 측정하였다.

Figure 6은 모세관 점도계를 이용하여 저분자량 화합물의 함량이 다른 3종류의 PC에 대해 용융 점도를 측정된 것이다. 그림에 표시된 수치들은 soxhlet을 통해 측정된 저분자량 화합물의 양을 나타낸 것이

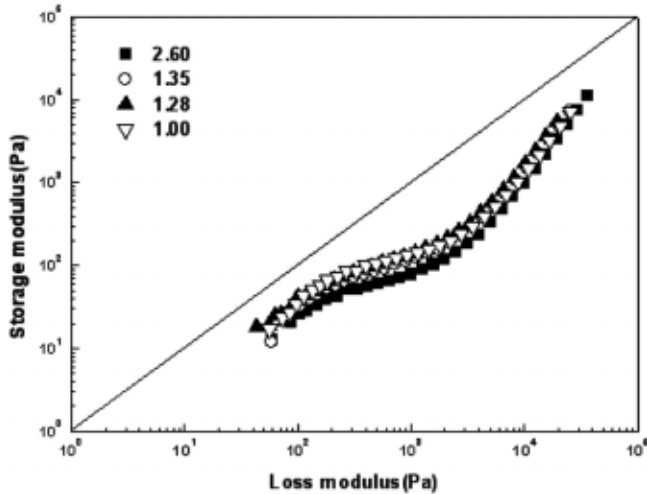


Figure 7. Storage vs. loss moduli of the extracted PCs with different low molecular weight amount.

다. 접촉추출에 의해 저분자량 화합물의 양이 감소된 모든 시료의 용융점도가 저분자량 화합물이 2.60 수준인 S-PC보다 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 전단속도와 용융점도의 기울기로부터 흐름지수(flow index, n)를 계산할 수 있는데 흐름지수는 비뉴턴 흐름성의 척도를 나타낸다. 저분자량 화합물이 2.6 wt% 수준인 S-PC의 경우 n 값이 0.947인데 반해 접촉추출 처리 시료의 흐름지수는 0.953~0.963 정도로 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 저분자량 화합물은 주로 전단속도가 높은 영역에서 용융점도를 감소시키는 역할을 하게 되는데 접촉추출에 의해 저분자량 화합물이 감소되고 최종적으로 흐름지수에 영향을 준 것으로 해석할 수 있다. 즉, 접촉추출에 의한 저분자량 화합물의 감소는 평균분자량의 증가효과를 가져와 용융점도가 증가시키고, 더불어 분자량분포도도 감소시켜, 흐름지수 값을 1에 가깝게 하는 것으로 판단된다.

다음으로 저분자량화합물의 변화에 따른 저장탄성율과 손실탄성율 거동을 살펴보기 위해서 동적유변학 특성을 분석하여 Figure 7에 나타내었다. 탄성율이 큰 영역에서는 큰 차이를 보이지 않지만 탄성율이 낮은 영역에서의 거동을 살펴보면 접촉추출 시료들의 flow pattern이 바뀌고 있음을 알 수 있다. 탄성율이 낮은 영역은 전단속도가 낮은 영역을 의미한다. 전단속도가 낮은 영역은 상대적으로 분자량이 큰 것들이 작용하는 부분이다. 즉, 분자량이 큰 쪽으로 이동하게 되면 저장탄성율이 증가하는 방향으로 flow pattern이 바뀌게 된다. 접촉추출 처리는 저분자량화합물의 양 변화를 가져와 평균분자량을 증가시키고, 분자량 증가는 낮은 전단속도 영역에서의 flow pattern의 변화를 가져온 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 PC 내에 잔존하는 저분자량화합물과 VOCs에 대한 접촉추출 효율에 대한 것이다. 접촉추출 시간은 건조시간을 고려하여 처리효율에 큰 차이를 보이지 않는 60 min을 선정하였고, 처리 후 잔존 용매 제거를 위한 건조는 140 °C, 76 torr 진공오븐 20 h으로 선정하였다. 용매별 VOCs 처리효과는 펜타논이 아세톤보다 우수하고, 저분자량 화합물의 처리효과는 아세톤의 경우가 우수하게 나타났다. 이에 혼합용매에 대한 실험이 진행되었고, 아세톤과 펜타논 50 : 50 v/v% 혼합용매의 경우 BM-PC와 유사한 저분자량화합물 1.11%, 염화메틸렌 0.19 ppm, 톨루엔 0.02 ppm의 결과를 나타내었다. 접촉추출에 의한 저분자량화합물의 감소는 평균분자량의 증가효과를 가져와 용융점도가 증가하였고, 저장 탄성율이 증가하는 방향으로 flow pattern이 바뀌는 결과를 나타내었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 부품·소재기술개발사업(과제번호 : 10032576)의 지원으로 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

1. B. N. Jang and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 419 (2004).
2. J. M. Perez, J. L. Vilas, J. M. Laza, S. Arnaiz, F. Mijangos, E. Bilbao, M. Rodriguez, and L. M. Leos, *J. Mat. Process Tech.*, **210**, 727 (2010).
3. W. Zhou, H. Yang, and J. Zhou, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 413 (2007).
4. H. I. Lee and J. S. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **4**, 423 (1993).
5. M. Diepens and P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 1808 (2009).
6. Y. J. Mergler, R. J. van Kampen, W. J. Nautaa, R. P. Schaaake, B. Raas, J. G. H. van Griensven, and C. J. M. Meesters, *Wear*, **258**, 915 (2005).
7. J. Moller, E. Stromberg, and S. Karlsson, *Euro. Polym. J.*, **44**, 1583 (2008).
8. M. Hakkarainen, *J. Chrom. A*, **1010**, 9 (2003).
9. C. J. Wormald and C. Mathonat, *J. Chem. Thermodyn.*, **30**, 959 (1998).
10. S. H. Kim and H. Y. Won, *Polym. Sci. Tech.*, **7**, 364 (1996).
11. G. Weibin, H. Shimin, Y. Minjiao, J. Long, and D. Yi, *Polymer*, **94**, 13 (2009).
12. K. Mpoukouvalas, N. Gomopoulos, G. Floudas, C. Herrmann, A. Hanewald, and A. Best, *Polymer*, **47**, 7170 (2006).